

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau



(43) International Publication Date  
31 May 2001 (31.05.2001)

PCT

(10) International Publication Number  
**WO 01/38040 A1**

(51) International Patent Classification<sup>7</sup>: B23K 35/36, 35/363

(21) International Application Number: PCT/EP99/09162

(22) International Filing Date:  
23 November 1999 (23.11.1999)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(71) Applicant (for all designated States except US): NORSK HYDRO ASA [NO/NO]; Bygdøy Allé 2, N-0240 Oslo (NO).

(72) Inventor; and

(75) Inventor/Applicant (for US only): MORLEY, Ed [GB/GB]; Arnumvej 80, Lindet Skov, DK-6520 Tofthund (DK).

(74) Agent: BLEUKX, L., L., M.; Hydro S.A., Avenue Marcel Thiry 83, B-1200 Brussels (BE).

(81) Designated States (national): AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

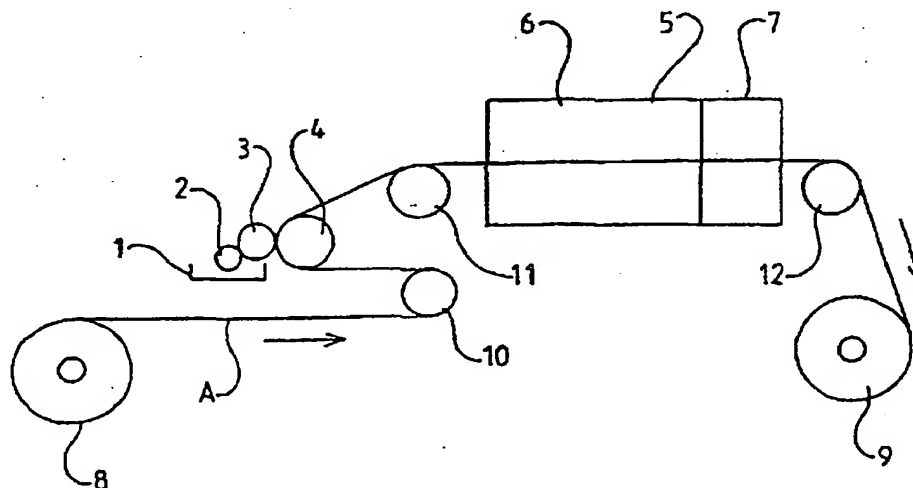
(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— With international search report.

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: ALUMINIUM PRODUCT WITH EXCELLENT BRAZING CHARACTERISTICS



(57) Abstract: An aluminium product having excellent brazing characteristics having at least one flat surface coated with a brazing flux composition comprising brazing flux and a synthetic resin based, as its main constituent, on methacrylate homopolymer or a methacrylate copolymer, wherein the brazing flux is a reactive flux and in that the coating of brazing flux composition is free from metal and/or silicon particles.

WO 01/38040 A1

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2003-514671

(P2003-514671A)

(43) 公表日 平成15年4月22日 (2003. 4. 22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	マークシート (参考)
B 2 3 K 35/14		B 2 3 K 35/14	Z
1/19		1/19	E
35/363		35/363	H

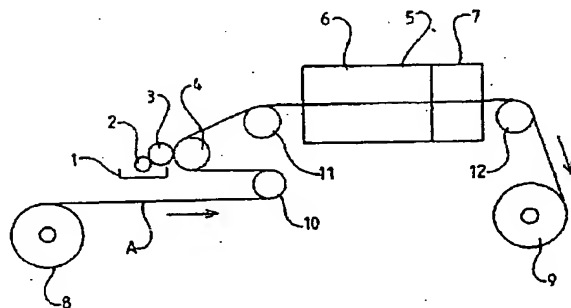
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2001-539635(P2001-539635)	(71) 出願人	ノルスク・ヒドロ・アーエスアー NORSK HYDRO ASA ノルウェー国、0240 オスロ (番地なし) 0240 OSLO, NORWAY
(86) (22) 出願日	平成11年11月23日 (1999. 11. 23)	(72) 発明者	モルレイ、エド デンマーク国、6520 トフトルンド、リン デト・スコヴ、アルヌムヴェイ 80
(85) 翻訳文提出日	平成14年5月22日 (2002. 5. 22)	(72) 発明者	テイラー、ジェイムズ・ステイーヴン イギリス国、ランカシャー・オーエル11・ 5 ジェイイー、ロックデイル、ワーズワー ス・ウェイ 28
(86) 国際出願番号	PCT/EP99/09162	(74) 代理人	弁理士 曾我 道照 (外6名)
(87) 国際公開番号	WO01/038040		
(87) 国際公開日	平成13年5月31日 (2001. 5. 31)		

(54) 【発明の名称】 優れたろう付け特性を備えたアルミニウム製品

(57) 【要約】

ろう付けフラックスと、メタクリレートホモポリマー又はメタクリレート共重合体を主成分とする合成樹脂とを含むろう付けフラックス組成物で被覆された、少なくとも1つの平坦な表面を有する優れたろう付け特性を有するアルミニウム製品であって、ろう付けフラックスが反応性フラックスであり、ろう付けフラックス組成物のコーティングが金属及び/又はシリコンの粒子を含まないアルミニウム製品。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ろう付けフラックスと、メタクリレートホモポリマー又はメタクリレート共重合体を主成分とする合成樹脂とを含むろう付けフラックス組成物でコーティングされた、少なくとも1つの平坦な表面を有する優れたろう付け特性を有するアルミニウム製品であって、ろう付けフラックスが反応性フラックスであり、ろう付けフラックス組成物のコーティングが金属及び／又はシリコンの粒子を含まないことを特徴とするアルミニウム製品。

【請求項2】 反応性フラックスが、フルオロケイ酸カリウム及び／又はフルオロ亜鉛酸カリウムを含むことを特徴とする請求項1に記載のアルミニウム製品。

【請求項3】 フラックス組成物中のろう付けフラックスと合成樹脂との重量比が、9：1～3：2であることを特徴とする請求項1又は2に記載のアルミニウム製品。

【請求項4】 ろう付けフラックスが、0～10.0重量%の $K_2SiF_6$ 、0～100重量%の $KZnF_3$ 及び／又は0～50重量%のフルオロアルミン酸カリウムから成ることを特徴とする請求項2に記載のアルミニウム製品。

【請求項5】 フルオロアルミン酸カリウムが、 $KAlF_4$ 及び／又は $K_2AlF_5$ であることを特徴とする請求項4に記載のアルミニウム製品。

【請求項6】 ろう付けフラックスが、6～100重量%の $K_2SiF_6$ を含む請求項4に記載のアルミニウム製品。

【請求項7】 ろう付けフラックスが、70～90重量%の $K_2SiF_6$ 及び30～10重量% $KAlF_4$ を含むことを特徴とする請求項2に記載のアルミニウム製品。

【請求項8】 少なくともカリウム塩の一部が、セシウム及び／又はルビジウムの対応する塩によって置き換えられることを特徴とする請求項2、4、5、6又は7に記載のアルミニウム製品。

【請求項9】 反応性フラックスの量が、コーティング表面上の遊離したSi、Zn又は $Zn+Si$ の量が1～7 g/m<sup>2</sup>の範囲である方法で選択されることを特徴とする請求項1～8のいずれか一項に記載のアルミニウム製品。

【請求項10】 合成樹脂が、少なくとも10重量%の、Rohm&HassからParaloid B48として市販されている樹脂を含むことを特徴とする請求項1～9のいずれか一項に記載のアルミニウム製品。

【請求項11】 ろう付けフラックスと、メタクリレートホモポリマー又はメタクリレート共重合体を主成分とする合成樹脂を含有する有機溶剤とを含む混合フラックス組成物でコーティングされた、少なくとも1つの平坦な表面を有する優れたろう付け特性を有するアルミニウム製品の製造方法であって、ろう付けフラックスが反応性フラックスであり、ろう付けフラックス組成物のコーティングが金属及び／又はシリコンの粒子を含まず、ロールトランスファーコーティング法によりコーティングを塗布し、次に、塗布したコーティングを加熱・乾燥して、混合フラックス組成物中の有機溶剤を蒸発させることを特徴とするアルミニウム製品の製造方法。

【請求項12】 前記有機溶剤の分子構造中の炭素と酸素との原子比が、2～3であることを特徴とする請求項10に記載の方法。

【請求項13】 混合フラックス組成物の粘度が、100～10,000 mPa・sであることを特徴とする請求項10又は11に記載の方法。

【請求項14】 混合フラックス中に含まれるフラックス粉末と合成樹脂との重量比が、9：1～3：2であることを特徴とする請求項10、11又は12に記載の方法。

【請求項15】 合成樹脂が、少なくとも10重量%の、Rohm&HassからParaloid B48として市販されている樹脂を含むことを特徴とする請求項11～14のいずれか一項に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## (発明の属する技術分野)

本発明は、ろう付けフラックスと、メタクリレートホモポリマー又はメタクリレート共重合体を主成分とする合成樹脂とを含むろう付けフラックスでコーティングされた、少なくとも1つの平坦な表面(flat surface)を有する優れたろう付け特性を有するアルミニウム製品に関する。

## 【0002】

## (発明が解決しようとする課題)

そのようなアルミニウム製品は、GB-A-2,334,531と区別される。

。

既知の製品では、所望のろう付け接合を得るために、ろう付け粒子、特に金属の粒子又はSi粒子又はそれらの混合物を含んでいる。

そのようなろう付け粒子の使用は、多くの不都合を有する。

まず第1に、ろう付け粒子は、コーティングバインダーと混合されていなければならない、実際に、物理的な混合物であるため、分離や均質性損失を受け易い。

一般に、ろう付け粒子の寸法は、コーティング厚さとの関係から大きくなる傾向があるために、粒子がコーティング表面を盛り上がらせ、そのため取り扱い時のチューブの滑りを妨げる粗表面の原因となる。さらに機械的磨耗は、輸送機械加工のような取り扱い時に、二つの製品の接触表面間で起こり、そのため塗布したコーティングのろう付け特性を変化させたり、破壊したりする。

ろう付け粒子及び特にSi粒子の使用は、ろう付け時の製品表面の不規則な沈下に繋がる局所的な表面反応又は溶け落ちのようろう付け欠陥の発生を与え得る。

従って、本発明の目的は、上記で言及した問題が回避される上述したようなアルミニウム製品を提供することである。

## 【0003】

## (発明の要約)

この目的は、ろう付けフラックスが反応性フラックスであること並びにろう付

けフラックスのコーティングが金属及び／又はシリコンの粒子を含まないことにより達成された。

#### 【0004】

##### (発明の詳述)

反応性フラックスは、高温でのアルミニウムとの反応の結果、その温度で、ろう付け可能なろう付け合金をその場で形成する化学的組成物を含むフラックスである。

好ましくは、反応性フラックスは、フルオロケイ酸カリウム又はフルオロ亜鉛酸カリウムであるが、セシウム又はルビジウムの塩類も有用である。

そのような反応性フラックス系は、WO-A-98.10887により詳細に記載されており、この開示内容を参考として本明細書に組み入れる。

フラックス組成物中のろう付けフラックスと合成樹脂との重量比は、9:1～3:2である。反応性フラックスの重量比が9を超える場合、アルミニウム材への組成物の付着が不十分となり、コーティングが剥離する傾向があり、3:2未満であると、過度の比率の合成樹脂が、ろう付け特性を変えるろう付け雰囲気を損ない、更にはコストを上げる可能性がある。

#### 【0005】

本発明はまた、ろう付けフラックスと、メタクリレートホモポリマー又はメタクリレート共重合体を主成分とする合成樹脂を溶解した有機溶剤を含むろう付けフラックス組成物でコーティングされた、少なくとも1つの平坦な表面を有する優れたろう付け特性を有するアルミニウム製品の製造方法にも関する。

この方法は、ろう付けフラックスが反応性フラックスであり、ろう付けフラックス組成物のコーティングが金属及び／又はシリコンの粒子を含まず、逆ロールコーティング法 (reverse roll coating technique) によりコーティングを塗布し、次に、塗布したコーティングを加熱・乾燥して、混合フラックス組成物中の有機溶剤を蒸発させることを特徴とするものである。ロールトランスファー印刷 (Roll-transfer printing) も塗布方法として用いることができるが、付着層品質の優れた制御を提供するために、逆ロールコーティングが好ましい。

#### 【0006】

本発明で用いられる合成樹脂としては、メタクリル酸塩のホモポリマー又は2つ以上のメタクリル酸塩の共重合体を主に含むものが好ましい。そのようなメタクリル酸エステル具体例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸-2-メチルプロピル、メタクリル酸-n-ブチル、メタクリル酸-t-ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸イソデシル-メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸-t-ブチルアミノエチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸メタテラヒドロフルフリル等が挙げられる。

#### 【0007】

例えば、逆ロールコーティング又はロールトランスファー印刷装置は、図1に示される構成を有し、図中、巻き取りユニット(8)から供給されるアルミニウム押し出し多穴平坦チューブ(multi-cavity flat tube)(A)は、フィーダーロール(10)を介して組成物塗布工程へ送られる。塗布工程で、組成物容器(1)に蓄えられた組成物は、備え付けの巻上ロール(2)によって巻上げられ、塗布ロール(3)に移され、次に、塗布ロール(3)及びバックアップロール(4)を通過するアルミニウム押し出し多穴平坦チューブ(A)の表面に塗布される。

組成物でコーティングされたアルミニウム押し出し多穴平坦チューブ(A)を、フィーダーロール(11)に通して、例えば、乾燥領域(6)及び冷却領域(7)から成る対流オープンのようなオープン(5)へ送られる。アルミニウム押し出し多穴平坦チューブ(A)は、乾燥領域(6)で約200℃～300℃に加熱された後、冷却され、フィーダーロール(12)を通過させた後、巻き取りユニット(9)によって巻き取られる。対流加熱設備は、炉の加熱設備として好適であるが、有機溶剤の蒸発を促進するための空気供給と共に、遠赤外線による放射加熱を用いても良い。

アルミニウム押し出し多穴平坦チューブ(A)は、その上に覆われた組成物中

に含まれる有機物が蒸発する間、通常は数秒以内、炉（５）を通過させ、フラックスと合成樹脂を含むコーティングをアルミニウム押し出し多穴平坦チューブの１つの平坦な表面上に残す。図１は、アルミニウム押し出し多穴平坦チューブの平坦な表面の一面だけに組成物を塗布するための装置構成を示しているが、もう１つの組成物容器及びロール機器を追加することにより、平面チューブの両面をコーティングすることが可能である。

本発明は、次の例を参照して、より詳細に説明されるであろう。

#### 【０００８】

##### 【実施例】

本バインダー系は、Paraloid B48. (Rohm&Haas) に基づいた。３：２のフラックスとバインダー比率は、ろう付けの見地から十分であることが明らかになり、コーティングを作製した。 $K_2SiF_6$  のバッチを試験で用いた。材料を合成して、スクリーンし、最大粒子径がチューブ（即ち $30\mu m$ ）上のコーティングの乾燥コーティング厚さ未満になることを確実にした。Paraloid B48 は、キシレン溶媒中に４０％の固体溶液として入手可能であった。

コーティング・パラメーターを調節するためのバーコーターを以下に一覧する。

【表１】

フラックス (グラム)	B48溶液 (ml)	キシレン (ml)	バーコーター	コーティング乾燥膜厚さ	g/m <sup>2</sup> フラックス
75	125	-	フランク	>50	>70
75	125	20	フルー	45	>50
75	125	40	クレ-(036)	30	40
75	125	60	クレ-(036)	25	±30

#### 【０００９】

評価コーティング



036バーコーターを用いて、MPEチューブ試料をコーティングした。湿ったコーティングの乾燥/硬化は、標準のオープン・セッティング（即ち、240℃でセットされたオープン中に1分30秒）を利用した。渦電流コーティング厚さ測定装置を用いて測定し、乾燥フィルム厚さは、25～28 $\mu$ mであることが確認された。60、40の及び20ポンド・インチを用いる逆衝撃試験において、くぼみ上での付着損失は示さず、接着テープ（セロテープ（登録商標））で試験した場合に、コーティング損失を示さなかった。コーティングしたチューブ試料を、平面屈曲（flat bend）にさらし、再度、接着テープによって付着試験を行った。わずかなテープの変色が観察された。乾燥したコーティング表面は比較的滑らかで、隣接したコーティング表面にくっ付かなかった。上述の方法でコーティングされたチューブは、被覆されていないフィンで組み立てられ、CABろう付けオープン中で良好にろう付けされた。

#### 【0010】

##### コーティング

実験室用のロールコート装置のトレーを満たすのに十分なコーティング材を調製した。全てで約2リットルのコーティングを、フラックスとParaloid B48の比率3：2に調製した。B48に用いられる溶剤は、DBE（二塩基のエステル）であった。コーティング機を、2本ロール構造（即ち、1本のピックアップロール及び1本のアプリータロール）に組み立てた。コーティングを、逆ロールコーティング・モードで平坦なチューブ表面に塗布した。アプリータロールを、所望の乾燥フィルム厚さ（25～28 $\mu$ m）が得られるように調節し、一組のチューブをコーティングし、湿ったコーティングを乾燥させた。その後、チューブの逆側をコーティングし、湿ったフィルムをもう一度乾燥させ、チューブの両方の平面が、同等のコーティング厚さとなった。コーティングを乾燥するための最小の必要条件を確立するために、数本のチューブを実験室用のオープンに45秒だけ置き、通常のもののはそのままの時間置いた。逆衝撃によるコーティング試験及び曲げ試験により、コーティングの硬化時間の長いチューブと比較して劣っていないことを示した。

#### 【0011】

### コーティングされたチューブの評価

コーティングされたチューブ試料を計量し、次に、10分間350℃で実験室用マッフル炉に置いた。次に、残りのコーティングを損なわないように、チューブを注意深く取り出し、冷却し、再計量した。次に、残っているコーティングを、ペーパーティッシュで拭いて物理的に取り除き、チューブを再計量した。重量差から、コーティング厚さを決定でき、したがってフラックス量を定めることができた。

#### 【0012】

### ロールコーティングチューブのCABろう付け

コーティングしたMPEチューブ及び被覆していないフィン材を用いて、5つの試料芯材を組み立てた。その試料を、下記の条件及びセッティングを用いたCABオープンを通して。

【表2】

	領域1	領域2	領域3	領域4	領域5	領域6	領域7	ヘッド速度 (in/min)
1	400	450	585	605	610	614	614	12
2	400	450	585	605	610	614	614	15
3	450	480	500	550	580	600	600	9
4	450	480	500	580	600	610	580	12
5	450	480	500	580	600	610	610	15

#### 【0013】

ろう付け操作の基本的な特徴を下の表に一覧する。

【表3】

	ヒート温度 (°C)	時間 >577°C (min)	時間 >595°C (min)	時間 >600°C (min)	ラフ速度 (°C/min) 450~577°C	色	ろう付けフィレット
1	613	445	345	300	37	チューブの外側 表面上にV.ゲーク	基本的に 良いフィレット
2	608	3	2	2,6	68	1より明るい	良 良好な接点
3	600	4,5	2,1	-	30	ブラウンがかった 色合い	不良
4	604	3,7	2,15	1,35	68	2と同様	2と同様
5	605	2,4	1,6	1,4	61	2より薄い 芯材内はゲーク	ろう付けフィレット 小

得られるろう付け継ぎ目は、優れたフィレット(fillet)形成を示し、ろう付け継ぎ目にSi粒子は存在しなかった。

【図1】

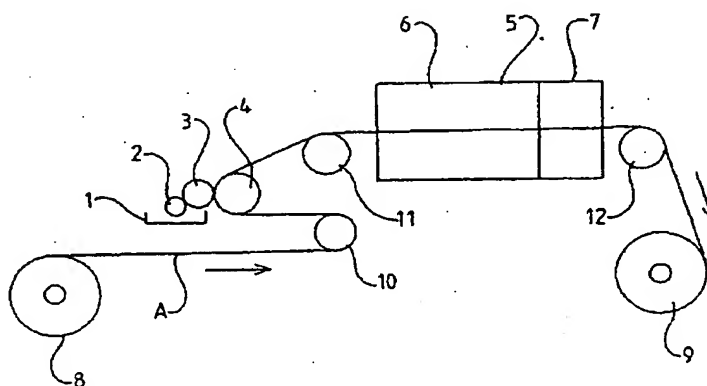


Fig. 1

【手続補正書】特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成13年12月12日(2001.12.12)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 メタクリレートホモポリマー又はメタクリレート共重合体を主成分とする合成樹脂を含むフラックス組成物でコーティングされた、少なくとも1つの平坦な表面を有する優れたろう付け特性を有するアルミニウム製品であって、フラックス組成物がさらに反応性フラックスを含み、フラックス組成物のコーティングが金属及び／又はシリコンの粒子を含まないことを特徴とするアルミニウム製品。

【請求項2】 フラックス組成物が、フルオロケイ酸カリウム及び／又はフルオロ亜鉛酸カリウムを含むことを特徴とする請求項1に記載のアルミニウム製品。

【請求項3】 フラックス組成物中の反応性フラックスと合成樹脂との重量比が、9:1～3:2であることを特徴とする請求項1又は2に記載のアルミニウム製品。

【請求項4】 反応性フラックスが、0～100重量%の $K_2SiF_6$ 、0～100重量%の $KZnF_3$ 及び／又は0～50重量%のフルオロアルミン酸カリウムから成ることを特徴とする請求項2に記載のアルミニウム製品。

【請求項5】 フルオロアルミン酸カリウムが、 $KAlF_4$ 及び／又は $K_2AlF_5$ であることを特徴とする請求項4に記載のアルミニウム製品。

【請求項6】 反応性フラックスが、6～100重量%の $K_2SiF_6$ を含む請求項4に記載のアルミニウム製品。

【請求項7】 反応性フラックスが、70～90重量%の $K_2SiF_6$ 及び30～10重量% $KAlF_4$ を含むことを特徴とする請求項2に記載のアルミニウム製品。

ム製品。

【請求項8】 少なくともカリウム塩の一部が、セシウム及び／又はルビジウムの対応する塩によって置き換えられることを特徴とする請求項2、4、5、6又は7に記載のアルミニウム製品。

【請求項9】 反応性フラックスの量が、コーティング表面上の遊離したSi、Zn又はZn+Siの量が $1\sim 7\text{ g/m}^2$ の範囲である方法で選択されることを特徴とする請求項1～8のいずれか一項に記載のアルミニウム製品。

【請求項10】 ろう付けフラックスと、メタクリレートホモポリマー又はメタクリレート共重合体を主成分とする合成樹脂を含有する有機溶剤とを含む混合フラックス組成物でコーティングされた、少なくとも1つの平坦な表面を有する優れたろう付け特性を有するアルミニウム製品の製造方法であって、ろう付けフラックスが反応性フラックスであり、ろう付けフラックス組成物のコーティングが金属及び／又はシリコンの粒子を含まず、ロールトランスファーコーティング法によりコーティングを塗布し、次に、塗布したコーティングを加熱・乾燥して、混合フラックス組成物中の有機溶剤を蒸発させることを特徴とするアルミニウム製品の製造方法。

【請求項11】 前記有機溶剤の分子構造中の炭素と酸素との原子比が、2～3であることを特徴とする請求項10に記載の方法。

【請求項12】 混合フラックス組成物の粘度が、 $10.0\sim 10,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であることを特徴とする請求項10又は11に記載の方法。

【請求項13】 混合フラックス中に含まれるフラックス粉末と合成樹脂の重量比が、9:1～3:2であることを特徴とする請求項10、11又は12に記載の方法。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP 99/09162

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 823K35/36 823K35/363		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 823K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-internal		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 199 13 111 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE) 30 September 1999 (1999-09-30) page 3, line 19 - line 41	1,2,11
Y	DE 196 36 897 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE) 12 March 1998 (1998-03-12) cited in the application the whole document	1-15
Y	GB 2 334 531 A (DENSO CORP.; SUMITOMO LIGHT METAL IND (JP)) 25 August 1999 (1999-08-25) cited in the application claims; examples	1-15
A	DE 43 39 498 A (CASTOLIN SA) 24 May 1995 (1995-05-24) --- -/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 20 July 2000		Date of mailing of the international search report 28/07/2000
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5610 Patentstein 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Mollet, G

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP 99/09162

## C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 193 676 A (CASTOLIN) 22 February 1974 (1974-02-22)	
A	EP 0 810 057 A (ADVANCE RES CHEM INC) 3 December 1997 (1997-12-03)	

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 99/09162

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19913111 A	30-09-1999	WO 9948641 A	30-09-1999
DE 19636897 A	12-03-1998	AU 4382797 A	02-04-1998
		CZ 9900668 A	13-10-1999
		WO 9810887 A	19-03-1998
		EP 0925143 A	30-06-1999
		NO 991163 A	10-03-1999
		PL 331432 A	19-07-1999
		US 6019856 A	01-02-2000
GB 2334531 A	25-08-1999	JP 11239867 A	07-09-1999
		DE 19907294 A	26-08-1999
DE 4339498 A	24-05-1995	AT 161454 T	15-01-1998
		BR 9408168 A	26-08-1997
		DE 59404907 D	05-02-1998
		WO 9513902 A	26-05-1995
		EP 0732983 A	25-09-1996
		SI 732983 T	30-04-1998
		US 5690271 A	25-11-1997
FR 2193676 A	22-02-1974	CH 569543 A	28-11-1975
		BE 802687 A	16-11-1973
		DD 105141 A	12-04-1974
		DE 2336442 A	07-02-1974
		ES 417270 A	16-03-1976
		IT 991856 B	30-08-1975
		NL 7310415 A	29-01-1974
EP 0810057 A	03-12-1997	US 5785770 A	28-07-1998



---

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY,  
DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I  
T, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ  
, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, K  
E, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW  
) , EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), AE, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, C  
R, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI  
, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID,  
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, K  
Z, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA  
, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ,  
PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, S  
K, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG  
, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW